

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06173172 A**

(43) Date of publication of application: **21 . 06 . 94**

(51) Int. Cl. **D06M 15/693**
C08J 5/06
D06M 13/11
D06M 13/395
// D06M101:32

(21) Application number: **04350765**

(22) Date of filing: **04 . 12 . 92**

(71) Applicant: **UNITIKA LTD**

(72) Inventor: **KITAHARA TAKESHI**
KUDO YOSHITAKA
KAWAKAMI HIROBUMI

(54) **TREATMENT OF POLYESTER FIBER CORD FOR RUBBER-REINFORCEMENT**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a process for the treatment of a polyester fiber cord for the reinforcement of rubber, capable of moderately softening the cord by ordinary softening treatment, exhibiting high adhesivity and giving a product having high quality.

CONSTITUTION: A polyester fiber cord is treated with a

pretreating solution containing a surfactant, immediately treated with a 1st bath containing an epoxy compound, a blocked isocyanate compound and a rubber latex, heat-treated, treated with a 2nd bath composed of a rubber latex and a precondensate of resorcinol and formaldehyde, heat-treated again and subjected to softening treatment.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-173172

(43)公開日 平成 6 年(1994) 6 月21日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 6 M 15/693				
C 0 8 J 5/06		7310-4F		
D 0 6 M 13/11				
			D 0 6 M 15/ 693 13/ 18	
			審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 6 頁)	最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-350765

(22)出願日 平成 4 年(1992)12 月 4 日

(71)出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町 1 丁目50番地

(72)発明者 北原 武司

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株
式会社中央研究所内

(72)発明者 工藤 佳孝

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株
式会社中央研究所内

(72)発明者 川上 博文

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株
式会社中央研究所内

(54)【発明の名称】 ゴム補強用ポリエステル繊維コードの処理方法

(57)【要約】

【目的】 通常の柔軟化処理だけで適度に柔軟化することができ、高い接着性を示し、高品質の製品を与えるゴム補強用ポリエステル繊維コードの処理方法を提供する。

【構成】 ポリエステル繊維コードを、界面活性剤を含む前処理液で処理した後、直ちにエポキシ化合物、ブロックダイソシアネート化合物及びゴムラテックスを含む第 1 浴で処理し、熱処理した後、レゾルシンとホルムアルデヒドとの初期縮合物及びゴムラテックスからなる第 2 浴で処理し、再度熱処理した後、柔軟化処理する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリエステル繊維コードを、界面活性剤を含む前処理液で処理した後、直ちにエポキシ化合物、ブロックダイソシアネート化合物及びゴムラテックスを含む第 1 浴で処理し、熱処理した後、レゾルシンとホルムアルデヒドとの初期縮合物及びゴムラテックスからなる第 2 浴で処理し、再度熱処理した後、柔軟化処理することを特徴とするゴム補強用ポリエステル繊維コードの処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、タイヤ、コンベアベルト、Vベルト、ホース等のゴム補強用ポリエステル繊維コードのディップ加工方法、特に繊維材料の内部に浸透したレゾルシンとホルムアルデヒドとの初期縮合物及びゴムラテックスからなる接着剤 (RFL) が樹脂化することによって生じるコードの硬化、強力低下を阻止するディップ加工方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリエチレンテレフタレート及びこれを主体とするポリエステル繊維は、優れた物理的、化学的性質を有し、工業的に大量生産され、各方面に多用されている極めて有用な繊維であり、ゴム類の補強材料としても非常に好適な素材である。しかしながら、ポリエステル繊維は、ゴムとの接着性が良好でないという欠点を有しており、ゴムとの接着力を高めるために接着剤で処理する必要がある。この際、十分な接着力を得るには接着剤の付着量を多くし、接着剤付与後の熱処理温度を高くすることが必要である。しかし、熱処理温度を高くするとコードが硬くなり柔軟性を失い、以後の工程、例えば、ソフニング、ゴムへのトッピング等の工程で接着剤が脱落して接着力が低下したり、コードがカール状になったり、コードに傷がつき品質低下や、強力低下が起こったりするという問題があった。

【0003】 そのため、コードの柔軟性を改良する方法が種々提案されている。その代表的な方法として、撓曲誘起部材又は屈曲部材でしごく方法がある (特公昭47-21280号、特開昭56-4767号、同62-149983号、同63-28969号、特開平2-11810号、同2-289183号等)。しかし、このような柔軟化処理は、中度な硬さのもの、例えばナイロン繊維コードのようなものに対しては効果があるものの、ゴムに対する接着性が低いポリエステル繊維コードのように高温熱処理したものに対しては適度な柔軟性が得られず、さらに柔軟性を向上させようと、しごき張力を高くしたり、屈曲部材との接触部分を鋭角にすると接着剤が削り取られたり、コード表面に傷がつくという問題があった。

【0004】 また、ヤーンの段階で疎水性有機エステル化合物を含有した油剤を付与し、ディップ液の内部への浸透を抑える柔軟性の優れたコードを得ようとする方法

が提案されている (米国特許第 4,900,496号)。しかし、この方法は主としてポリアミド繊維を対象としたものであり、ポリエステル繊維の場合、この方法では満足な接着性が得られず、接着剤の付与量を多くするとソフニング工程で接着剤の一部が脱落し、接着不良が生じたり、製品の品位が低下したりするという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、柔軟化処理時の引張り張力を高くしたり、屈曲部材との接触部分を鋭角にしたりすることなく、適度に柔軟化することができ、高い接着性を示し、高品質のゴム補強用ポリエステル繊維コードを与えるゴム補強用ポリエステル繊維コードの処理方法を提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意研究の結果、界面活性剤を含む前処理液で処理した後、直ちに通常のディップ処理をすることによりこの目的が達成されることを見出し、本発明に到達した。

【0007】 すなわち、本発明の要旨は次のとおりである。ポリエステル繊維コードを界面活性剤を含む前処理液で処理した後、直ちにエポキシ化合物、ブロックダイソシアネート化合物及びゴムラテックスを含む第 1 浴で処理し、熱処理した後、RFLからなる第 2 浴で処理し、再度熱処理した後、柔軟化処理することを特徴とするゴム補強用ポリエステル繊維コードの処理方法。

【0008】 以下、本発明について詳細に説明する。本発明におけるポリエステル繊維コードは、ポリエチレンテレフタレート及びこれを主体とするポリエステルフィラメント糸からなる撚糸コード及びその織物等の形態のものである。また、ポリエステル繊維は、製糸工程でエポキシ化合物等を付与して接着性を高めたものでもよい。

【0009】 本発明における前処理液の界面活性剤としては、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤及びカチオン系界面活性剤の 1 種以上が使用される。アニオン系界面活性剤としては、「ラバノール N」 (松本油脂製薬社商品名)、「リボノール」 (ライオン社商品名)等のアルキルサルフェート化合物、「ネオソープ」 (竹本油脂社商品名)、「ラバジョン」 (松本油脂製薬社商品名)等のアルキルベンゼンスルホネート化合物のほか、高級アルコール加工乳化油化合物、硫酸化油製品、スルホ琥珀酸ジアルキルエステル化合物、アミド・スルホネート化合物、アルキルホスフェート化合物等が挙げられる。ノニオン系界面活性剤としては、「アクチノール」、「エフコール 405」 (松本油脂製薬社商品名)等のポリオキシエチレンアルキルエーテル化合物、「ペネロール N100」、「レオポール N」 (松本油脂製薬社商品名)等のポリオキシエチレンアルキルフェノール化合物のほか、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、多価アル

コール・脂肪酸エステル化合物、ソルビタン・脂肪酸エステル化合物、ポリオキシエチレンアルキルアミン化合物等が挙げられる。カチオン界面活性剤としては、「ゾルテス SA」（松本油脂製薬社商品名）、「アセタミン」（花王社商品名）等のアミン及び塩、「ゾルテス BS」（松本油脂製薬社商品名）、「ソフテックス KW」（花王社商品名）等の第 4 級アミン塩のほか、アミン・ホルムアルデヒド縮合物等が挙げられる。なお、前処理液の界面活性剤は、ポリエステル繊維に付着されている平滑剤、乳化剤等と同じイオン性のものが適当である。

【0010】前処理液は、上記界面活性剤の濃度 0.01～5.0 重量%の水溶液が適当で、この濃度が 0.01 重量%未満であると柔軟度に斑が見られ、満足な柔軟度が得られず、5.0 重量%を超えると満足な接着力が得られない。

【0011】前処理液は、水溶液としてポリエステル繊維に対し、1.0～10.0 重量%の量で付与される。この付与量が 1.0 重量%未満であるとポリエステル繊維コードに均一に付着せず、柔軟度に斑が見られ、満足な柔軟度が得られず、10.0 重量%を超えると第 1 浴の接着剤の付着量が不足するようになり、満足な接着力が得られない。前処理液は、噴霧法、液中への浸漬法等で付与されるが、付与後バキュームによる吸い取り、エア吹き付け等により付与量が調節される。

【0012】前処理液には、上記界面活性剤の他に、ポリエステル繊維に使われる平滑剤等が添加されていてもよい。

【0013】本発明において、第 1 浴に使用されるエポキシ化合物は、通常ハロゲン含有のエポキシ類、例えばエピクロルヒドリンと多価アルコール又は多価フェノールとの反応によって合成される。この種の多価アルコール又は多価フェノールの例としては、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ソルビトール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、トリメチロールプロパンあるいはこれらの誘導体等の多価アルコール、レゾルシン、カテコール、ハイドロキノンはこれら誘導体等の多価フェノールがある。また、不飽和結合を過酢酸等で酸化して得られるシクロヘキサエポキシド、ジグリシジルエーテル等も使用できる。そしてこれらのエポキシ化合物は第 1 浴の固形分中 6～48 重量%の範囲で添加される。

【0014】また、第 1 浴に使用されるブロックドイソシアネート化合物は、ポリイソシアネート化合物とブロック化剤との付加物で、具体的にはトリレンジイソシアネート、メタフェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のポリイソシアネート化合物とフェノール、クレゾール、レゾルシン等のフェノール類、カプロラクタム、バレロラクタム等のラクタム類、アセトオキシム、シクロヘキサ

ンオキシム等のオキシム類、 ϵ -ブタノール、 ϵ -ペンタノール等の第 3 級アルコール類又はエチレンジイソシアネートのブロック剤を反応させたものがある。そしてこれらのブロックドイソシアネート化合物は第 1 浴の固形分中 10～58 重量%の範囲で添加される。

【0015】また、第 1 浴におけるゴムラテックスとしては、「ニッポール 2518FS」、「ニッポール 2518GL」

（日本ゼオン社商品名）、「ピラテックス J-1904」（住友ダウ社商品名）、「JSR-0650」、「JSR-0652」（日本合成ゴム社商品名）等の VP ラテックス、「ニッポール 1562」、「ニッポール LX-513」（日本ゼオン社商品名）、「クロスレン NA-10」、「クロスレン NA-20」

（武田薬品工業社商品名）等の NBR ラテックス、「JSR-2108」（日本合成ゴム社商品名）、「ニッポール LX-112」（日本ゼオン社商品名）等の SBR ラテックス等がある、そしてこれらのラテックスは、固形分重量比で VP ラテックス 40～100 %、その他のラテックス 60～0 % の割合で使用するのが好ましい。そしてこれらのラテックスは、第 1 浴の固形分中 30～70 重量%の範囲で添加される。

【0016】第 1 浴の固形分濃度は、5～20 重量%となるようにするのが適当である。そして、第 1 浴は、ポリエステル繊維に対し、固形分付着量が 1～5 重量%となるように付与される。

【0017】本発明における第 2 浴のレゾルシンとホルムアルデヒドとの初期縮合物としては、レゾルシンとホルムアルデヒドとをモル比 1 : 0.5～6、好ましくは 1 : 1～3 で、アルカリ又は酸性触媒を用いて縮合させた初期縮合物が適当である。

【0018】第 2 浴におけるゴムラテックスとしては、前記第 1 浴用ラテックスのほか、天然ゴムラテックス、クロロプレンゴムラテックス、クロルスルホン化ポリエチレンラテックス等の 1 種以上を使用することができる。

【0019】第 2 浴は、レゾルシンとホルムアルデヒドとの初期縮合物及びゴムラテックスを固形分重量比で、1 : 1～15、好ましくは 1 : 3～10 の割合で混合することによって調製される。ゴムラテックスの比率が小さすぎると処理コードの硬化と接着力の低下をきたし、大きすぎると処理コードの粘着性が増してトラブルを起こすと共に、満足な接着力が得られない。

【0020】第 2 浴には、接着性をさらに向上させる化合物、例えば、4,4'-ジフェニルメタンビスエチレン尿素等のエチレン尿素化合物を RFL の固形分に対して 2～20 重量%添加してもよい。

【0021】第 2 浴の固形分濃度は、8～25 重量%となるようにするのが適当である。そして、第 2 浴は、ポリエステル繊維に対し、固形分付着量が 1～4 重量%となるように付与される。

【0022】本発明において、前処理液で処理されたコ

10

20

30

40

50

ードは、直ちに第1浴での処理に送られるが、必要に応じて軽い乾燥を行なってもよい。

【0023】前処理液で処理されたコードは、引き続いて第1浴で処理された後、通常、80～170℃で、0.5～5分間で乾燥された後、210～250℃で、0.5～5分間熱処理される。

【0024】第1浴で処理され、熱処理されたコードは、次いで、第2浴で処理された後、通常、80～170℃で、0.5～5分間で乾燥され、200～240℃で、0.5～5分間熱処理された後、通常の柔軟化装置で柔軟化処理される。

【0025】

【作用】本発明においては、前処理液がポリエステル繊維コードの深部に入り、第1浴及び第2浴の接着剤がポリエステル繊維コードの深部まで入らずに樹脂化されるため、コード全体が柔らかく仕上がるものと認められる。

【0026】

【実施例】次に、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、「部」は、重量部を意味し、測定法は次の方法により行った。

(1) コード強力

オートグラフを使用して、JIS-L-1017(1983)に準じて測定する。

(2) 柔軟度

ガーレー式スティフネス試験機を使用して測定する。

(値が大きい程コードが硬いことを示す。)

(3) 接着力

処理コードを、自動車タイヤ用カーカス配合ゴム中に、コード密度29エンド/2.5cmになるように埋め込んだブライ2枚を重ね合せ、50kg/cm²の加圧下で、150℃で30分間加硫した後、温度20～25℃で、オートグラフを使用して、引張り速度5cm/minで剥離し、その時の強力を測定する。

(4) ディップ付着量

JIS-L-1017(1983)のディップピックアップ溶解法に準じて測定する。

【0027】実施例1～7、比較例1～3

〔前処理液の調製〕水に、表1に示した界面活性剤及び平滑剤を水100部に対して表1に示す添加量(部)で攪拌しながら加え溶解した。

【0028】

【表1】

前処理液記号	界面活性剤		平滑剤	
	種類	添加量	物質名	添加量
A	—	0	—	0
B	アクチノール	0.1	—	0
C	〃	1.0	—	0
D	〃	3.0	—	0
E	〃	5.0	—	0
F	〃	1.0	オレイルオレエート	3.0
G	ラバジョン	3.0	—	0
H	ゾルテスBS	3.0	—	0

【0029】〔第1浴の調製〕水826部にエポキシ化合物用分散剤：ジオクチルサクシネートのナトリウム塩0.5部とエポキシ化合物：「デナコールEX-313」(ナガセ化成工業社商品名)16部を攪拌しながら加えて溶解した。次いで、ブロックイソシアネート化合物：「プロミネートXC-939」(武田薬品工業社商品名)(25重量%水分散液)73部を混合した後、VPラテックス：「ニッポール2518GL」(40重量%水分散液)51部と、NBRラテックス：「ニッポール1562」(40重量%水分散液)34部を混合攪拌した。

【0030】〔第2浴の調製〕水544部に10%水酸化ナ

トリウム水溶液5部を加えた後、レゾルシン19部を添加し、攪拌、溶解した、次いで、37%ホルムアルデヒド水溶液28部を加え、5分間攪拌し、25℃で6時間反応させた。得られた反応液を固形分濃度40%のVPラテックス：「ニッポール2518GL」396部に攪拌しながら加え、さらに28%アンモニア水22部を攪拌しながら加え、10分間攪拌し、混合した後、25℃で18時間熟成させた。

【0031】〔コードの処理〕1500d/252fのポリエチレンテレフタレート糸2本を、下撚40回/10cm、上撚40回/10cmの撚数で撚糸してコードとし、リッツラー社製コンピューリーターを用いて、上記の前処理液に浸漬

し、バキュームにより付着量を5重量%に調節した。次いでこのコードを乾燥することなく、上記の第1浴に浸漬（固形分付着量1.5～2.5重量%）し、140℃で120秒間乾燥した後、240℃で60秒間熱処理した。続いて、このコードを上記の第2浴に浸漬（固形分付着量1.5～2.5重量%）し、140℃で120秒間乾燥した後、240℃で60秒間熱処理した。最後に、このコードに通常の柔軟化処理を施した。

【0032】このようにして得られた処理コードの性能等を表2に示す。比較のため柔軟化処理を施さないコードの性能等も併記した。また、参考例は比較例1において柔軟化装置における引張り張力を高めて柔軟化を強化した例を示す。

【0033】

【表2】

	前処理液	柔軟化処理	コード 強 力 kg	柔軟度 g/コード	接 着 力 kg/2.5cm	ディップ 付 着 量 %
比較例1	—	有	23.0	6.8	31.0	4.3
		無	22.7	8.7	31.2	4.3
比較例2	A	有	23.2	4.0	30.8	4.1
		無	23.1	6.7	30.7	4.1
実施例1	B	有	23.1	3.0	30.5	4.1
		無	23.0	6.2	30.5	4.1
実施例2	C	有	23.3	2.5	30.4	4.2
		無	23.1	5.5	30.3	4.2
実施例3	D	有	23.2	2.3	30.3	4.1
		無	23.0	5.8	30.4	4.1
実施例4	E	有	23.1	2.3	29.8	4.1
		無	23.0	5.4	29.8	4.1
実施例5	F	有	23.4	2.2	30.0	4.1
		無	23.1	5.1	30.0	4.1
実施例6	G	有	23.3	2.3	30.1	4.1
		無	23.1	5.3	30.2	4.1
実施例7	H	有	23.2	2.4	30.5	4.2
		無	23.0	5.5	30.4	4.2
参考例	—	強 化	22.9	6.0	30.1	4.3

【0034】表2から明らかなように、実施例1～7では、接着力を損なわずに適度な柔軟度を備えた処理コードが得られた。これに対し前処理なしの比較例1では、接着力は良好であるものの、通常の柔軟化処理だけでは柔軟度において不満があり、参考例のように柔軟化を強化しても十分な柔軟度が得られなかった。また、比較例2は水により前処理した例であり、柔軟度において不満であった。（なお、水に浸漬する前処理法で長時間操

業すると時間の経過と共に柔軟度が向上した。これは製糸油剤中の成分として繊維に付与された界面活性剤が水中に溶け出したためと認められ、前処理液に始めから界面活性剤を含有させておくことが効果的であることを裏付けるものであった。）

【0035】

【発明の効果】本発明によれば、柔軟化処理時の引張り張力を高くしたり、屈曲部材との接触部分を鋭角にした

りすることなく、通常の柔軟化処理で適度に柔軟化することができ、高い接着性を示し、高品質のゴム補強用ポ

リエステル繊維コードを与えるゴム補強用ポリエステル繊維コードの処理方法が提供される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

D 0 6 M 13/395

// D 0 6 M 101:32

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

D 0 6 M 13/42